

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

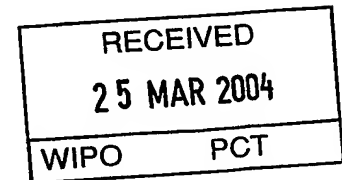
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-313535
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-313535]

出願人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

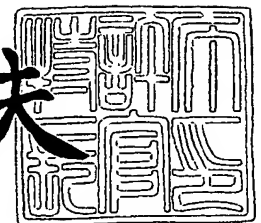


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 D1-2003-24
【提出日】 平成15年 9月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/06
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 八木 裕
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 木原 健
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 鈴木 網一
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
 【代表者】 北島 義俊
【代理人】
 【識別番号】 100095463
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 米田 潤三
 【電話番号】 03-3255-7888
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098006
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 皿田 秀夫
 【電話番号】 03-3255-7888
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 066213
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9717238

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、
微細溝部を一方の面に備えた金属基板に、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材が前記微細溝部を覆うように接合されてなる接合体と、該接合体の内部に位置する前記微細溝部と前記金属カバー部材とで構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、を備えることを特徴とするマイクロリアクター。

【請求項 2】

前記流路は流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないことを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 3】

前記流路は内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 4】

前記金属酸化膜は前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により形成されたものであることを特徴とする請求項 3 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 5】

前記金属酸化膜はベーマイト処理により形成されたものであることを特徴とする請求項 3 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 6】

前記金属基板は、前記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備えることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

【請求項 7】

原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、
微細溝部を一方の面に備え、かつ、該微細溝部のパターンが相互に面対称関係にある 1 組の金属基板を、前記微細溝部が対向するように接合してなる接合体と、該接合体の内部で対向している前記微細溝部で構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、前記流路の一方の端部に位置する原料導入口と、前記流路の他方の端部に位置するガス排出口と、を備えることを特徴とするマイクロリアクター。

【請求項 8】

前記流路は流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在せず、流路の流れ方向に垂直な断面における内壁面形状はほぼ円形状あるいは楕円形状であることを特徴とする請求項 7 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 9】

前記流路は内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持していることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 10】

前記金属酸化膜は前記金属基板の陽極酸化により形成されたものであることを特徴とする請求項 9 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 11】

前記金属酸化膜はベーマイト処理により形成されたものであることを特徴とする請求項 9 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 12】

少なくとも一方の前記金属基板は、前記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備えることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 11 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

【請求項 13】

原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、
金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、
原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記

金属基板に拡散接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、

前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とするマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 14】

前記表面処理工程では前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする請求項 13 に記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 15】

前記表面処理工程ではベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする請求項 13 に記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 16】

原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

1 組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、

前記 1 組の金属基板を前記微細溝部が対向するように拡散接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、

前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とするマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 17】

前記表面処理工程では前記金属基板の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする請求項 16 に記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 18】

前記表面処理工程ではベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成することを特徴とする請求項 16 に記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 19】

前記溝部形成工程では、断面が U 字形状あるいは半円形状となり、かつ、流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないように微細溝部を金属基板に形成することを特徴とする請求項 13 乃至請求項 18 のいずれかに記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 20】

前記触媒担持工程では、前記接合体の流路内に触媒懸濁液を充填した後、該触媒懸濁液を抜いて流路内を乾燥することを特徴とする請求項 13 乃至請求項 19 のいずれかに記載のマイクロリアクターの製造方法。

【請求項 21】

前記触媒担持工程の乾燥時に、振動あるいは回転を前記接合体に与えることを特徴とする請求項 20 に記載のマイクロリアクターの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素製造用のマイクロリアクターおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素製造用改質器に使用するマイクロリアクター、特にメタノール等の原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターと、このマイクロリアクターの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が高いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発や海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分散電源用途への開発が進んでおり、また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

燃料電池の中で、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素ガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて電気を取り出す燃料電池は、一般に炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素ガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体等で構成される。

【0003】

メタノール等を原料として水蒸気改質により水素ガスを得るための改質器では、主に Cu-Zn 系触媒を使用し、吸熱反応により原料の水蒸気改質が行われる。産業用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われることがないため、改質器の温度変動は生じにくい。しかし、自動車用や携帯機器用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われるため、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がり時間が速い（メタノールの水蒸気改質温度に達するまでの時間が短い）ことが要求される。

一方、特に携帯機器用では、燃料電池の小型化が必須であり、改質器の小型化が種々検討されている。例えば、シリコン基板やセラミックス基板にマイクロチャネルを形成し、このマイクロチャネル内に触媒を担持したマイクロリアクターが開発されている（特許文献1）。

【特許文献1】 特開 2002-252014 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のマイクロリアクターは、熱の利用効率が悪く、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がり速度が遅いという問題があった。また、マイクロマシンによる加工等を必要とし、製造コストが高いという問題もあった。さらに、携帯機器用の燃料電池では、マイクロリアクターに許容されるスペースの制限が厳しく、更なる小型化が強く要望されている。

また、従来のマイクロリアクターは、反応効率が低く、より反応効率の高いマイクロリアクターが要望されている。さらに、従来のマイクロリアクターでは、製造段階で触媒が熱により失活するおそれがあり、使用できる触媒が制限されたり、製造工程管理が難しいという問題もあった。

【0005】

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、小型で高効率の水素製造用改質器を可能とするマイクロリアクターと、このマイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

このような目的を達成するために、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマ

マイクロリアクターにおいて、微細溝部を一方の面に備えた金属基板に、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材が前記微細溝部を覆うように接合されてなる接合体と、該接合体の内部に位置する前記微細溝部と前記金属カバー部材とで構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、を備えるような構成とした。

【0007】

本発明の他の態様として、前記流路は流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないような構成とした。

本発明の他の態様として、前記流路は内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持しているような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属酸化膜は前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により形成されたものであるような構成、あるいは、前記金属酸化膜はペーマイト処理により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属基板は、前記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備えるような構成とした。

【0008】

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、微細溝部を一方の面に備え、かつ、該微細溝部のパターンが相互に面对称関係にある1組の金属基板を、前記微細溝部が対向するように接合してなる接合体と、該接合体の内部で対向している前記微細溝部で構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、前記流路の一方の端部に位置する原料導入口と、前記流路の他方の端部に位置するガス排出口と、を備えるような構成とした。

【0009】

本発明の他の態様として、前記流路は流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在せず、流路の流れ方向に垂直な断面における内壁面形状はほぼ円形状あるいは楕円形状であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記流路は内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持しているような構成とした。

本発明の他の態様として、前記金属酸化膜は前記金属基板の陽極酸化により形成されたものであるような構成、あるいは、前記金属酸化膜はペーマイト処理により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、少なくとも一方の前記金属基板は、前記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備えるような構成とした。

【0010】

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に拡散接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記表面処理工程では前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成するような構成、あるいは、前記表面処理工程ではペーマイト処理により前記金属酸化膜を形成するような構成とした。

【0011】

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、1組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、前記1組の金属基板を前記微細溝部が対向するように拡散接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

【0012】

本発明の他の態様として、前記表面処理工程では前記金属基板の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成するような構成、あるいは、前記表面処理工程ではパーマイト処理により前記金属酸化膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記溝部形成工程では、断面がU字形状あるいは半円形状となり、かつ、流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないように微細溝部を金属基板に形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記触媒担持工程では、前記接合体の流路内に触媒懸濁液を充填した後、該触媒懸濁液を抜いて流路内を乾燥するような構成とし、さらに、前記触媒担持工程の乾燥時に、振動あるいは回転を前記接合体に与えるような構成とした。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、触媒が流路の内壁面の全面に担持されたことにより反応面積が拡大され、反応効率が向上して、スペースの有効利用が可能となり、また、マイクロリアクターを構成する金属基板が、シリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

また、接合工程により流路を備えた接合体が形成された後に触媒が担持されるので、接合工程における触媒の熱失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広くなり、さらに、接合工程まで完了させて複数の接合体を準備しておき、これらの接合体に所望の触媒を担持させることにより、異なった反応に使用されるマイクロリアクター、例えば、メタノールの改質用、一酸化炭素の酸化用の各マイクロリアクターを用途に応じて製造することができ、製造工程の簡素化が可能である。また、金属基板への微細溝部の形成は、マイクロマシンによる加工を必要とせず、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行え、さらに、研磨工程も不要であるため、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。また、流路の内壁面に角部を存在させないようにした場合、触媒担持工程における担持量のバラツキが抑制され、触媒を均一に担持させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

マイクロリアクター

(第1の実施態様)

図1は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図2は図1に示されるマイクロリアクターのA-A線における拡大縦断面図である。図1および図2において、本発明のマイクロリアクター1は、一方の面2aに微細溝部3が形成された金属基板2と、微細溝部3を覆うように金属基板2の面2aに接合された金属カバー部材4とからなる接合体15を有している。この接合体15の内部には、微細溝部3と金属カバー部材4とで構成された流路5が形成されており、この流路5の内壁面の全面に金属酸化膜6を介して触媒Cが担持されている。また、上記金属カバー部材4には、原料導入口4aとガス排出口4bが設けられており、これらは流路5の各端部に位置している。上記の金属酸化膜6は絶縁膜であり、流路5の内壁面の他に、接合体15の表面（金属基板2の表面2b、側面2c、および、金属カバー部材4の表面）にも形成されている。そして、金属基板2の表面2b上の金属酸化膜6を介して発熱体7が設けられており、発熱体7には電極8、8が形成され、この電極8、8が露出するような電極開口部9a、9aを有する発熱体保護層9が、発熱体7を覆うように設けられている。

【0015】

図3は、図1に示されるマイクロリアクター1の金属基板2の微細溝部3形成面側を示す斜視図である。図3に示されるように、微細溝部3は櫛状のリブ2A、2Bの各先端部において180度折り返すように形成され、端部3aから端部3bまで蛇行しながら連続する形状である。また、流路5の流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部3の内壁

面の形状は略半円形状である。さらに、櫛状のリブ 2 A、2 B の各先端部での流路の折り返しは角部のない丸みをもつものとなっている。そして、金属カバー部材 4 の原料導入口 4 a が微細溝部 3 の端部 3 a に位置し、ガス排出口 4 b が微細溝部 3 の端部 3 b に位置するように構成されている。

【0016】

マイクロリアクター 1 を構成する金属基板 2 は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）6 を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることでできる。これらの金属の中で、特に Al が加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。金属基板 2 の厚みは、マイクロリアクター 1 の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 3 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000 μm 程度の範囲で設定することができる。

【0017】

金属基板 2 に形成される微細溝部 3 は、図 3 に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部 3 内に担持する触媒 C の量が多くなり、かつ、原料が触媒 C と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。特に、流路 5 の流体の流れ方向に沿って内壁面に角部（例えば、流路の方向が変化する個所で、内壁面が折れ曲がっている部位）が存在しないような微細溝部 3 の形状が好ましい。また、流路 5 の流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部 3 の内壁面の形状は、円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状が好ましい。このような微細溝部 3 の深さは、例えば、100～1000 μm 程度の範囲内、幅は 100～1000 μm 程度の範囲内で設定することができ、流路長は 30～300 mm 程度の範囲とすることができる。

本実施形態では、流路 5 の内壁面に金属酸化膜 6 が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒 C の担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒 C としては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。

【0018】

マイクロリアクター 1 を構成する金属カバー部材 4 は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）6 を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることでできる。これらの金属の中で、特に Al が加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。また、金属カバー部材 4 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、20～200 μm 程度の範囲で設定することができる。金属カバー部材 4 が備える原料導入口 4 a とガス排出口 4 b は、金属基板 2 に形成された微細溝部 3 の両端部 3 a、3 b に位置するように設けられている。

金属基板 2 と金属カバー部材 4 とが接合されてなる接合体 15 への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜）6 の形成は、接合体 15 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜）6 の厚みは、例えば、5～150 μm 程度の範囲で設定することができる。

【0019】

マイクロリアクター 1 を構成する発熱体 7 は、吸熱反応である原料の水蒸気改質等に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr 合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体 7 は、例えば、幅 10～200 μm 程度の細線を、微細溝部 3 が形成されている領域に相当する金属基板面 2 b（金属酸化膜 6）上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

このような発熱体 7 には、通電用の電極 8、8 が形成されている。通電用の電極 8、8 は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag 等の導電材料を用いて形成することができる。

【0020】

発熱体保護層 9 は、上記の電極 8、8 を露出させるための電極開口部 9 a、9 a を有し、発熱体 7 を覆うように配設されている。この発熱体保護層 9 は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層 9 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2~25 μm 程度の範囲で設定することができる。

【0021】

(第 2 の実施態様)

図 4 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 2 相当の縦断面図である。図 4 において、本発明のマイクロリアクター 21 は、一方の面 22 a に微細溝部 23 が形成された金属基板 22 と、この微細溝部 23 を覆うように金属基板 22 の面 22 a に接合された金属カバー部材 24 とからなる接合体 35 を有している。この接合体 35 の内部には、微細溝部 23 と金属カバー部材 24 とで構成された流路 25 が形成されており、この流路 25 の内壁面の全面に金属酸化膜 26 を介して触媒 C が担持されている。上記の金属カバー部材 24 には、原料導入口 24 a とガス排出口 24 b が設けられており、これらは流路 25 の各端部に位置している。また、接合体 35 の表面（金属基板 22 の表面 22 b）には絶縁膜 30 が形成されており、この絶縁膜 30 上に発熱体 27 が設けられている。この発熱体 27 には電極 28、28 が形成され、この電極 28、28 が露出するような電極開口部 29 a、29 a を有する発熱体保護層 29 が、発熱体 27 を覆うように設けられている。

【0022】

このようなマイクロリアクター 21 を構成する金属基板 22 は、Cu、ステンレス、Fe、Al 等のペーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を使用することができる。また、金属基板 22 の厚みは、マイクロリアクター 21 の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 23 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50~2000 μm 程度の範囲で設定することができる。

金属基板 22 が有する微細溝部 23 は、上述の実施形態の微細溝部 3 と同様とすることができる。

マイクロリアクター 21 を構成する金属カバー部材 24 は、Cu、ステンレス、Fe、Al 等のペーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を使用することができる。また、金属カバー部材 24 の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、20~200 μm 程度の範囲で設定することができる。金属カバー部材 24 が備える原料導入口 24 a とガス排出口 24 b は、金属基板 22 に形成された微細溝部 23 の両端部に位置するように設けられている。

【0023】

金属基板 22 と金属カバー部材 24 とが接合されてなる接合体 35 の流路 25 へのペーマイト処理による金属酸化膜 26 の形成は、例えば、アルミナゾルのようなペーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路 25 内に流し込み、その後、乾燥させ、ペーマイト被膜を流路内面に固定化させること（ウォッシュコート処理）により行うことができる。このようなペーマイト処理により形成される金属酸化膜 26 は、酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、0.5~5.0 μm 程度の範囲で設定することができる。

金属基板 22 の面 22 b に形成された絶縁膜 30 は、例えば、ポリイミド、セラミック (Al_2O_3 、 SiO_2) 等により形成されたものとすることができる。このような絶縁膜 30 の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定することができ、例えば、1~30 μm 程度の範囲で設定することができる。

【0024】

マイクロリアクター 21 を構成する触媒 C、発熱体 27、電極 28、28、発熱体保護層 29 は、それぞれマイクロリアクター 1 を構成する触媒 C、発熱体 7、電極 8、8、発熱体保護層 9 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

上述のような本発明のマイクロリアクター 1、31 は、触媒 C が流路 5、25 の内壁面

の全面に担持されていることにより反応面積が拡大され、高い反応効率を得られる。また、金属基板 2、22 と金属カバー部材 4、24 を使用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体 7、27 から担持触媒 C へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

【0025】

(第 3 の実施態様)

図 5 は本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図であり、図 6 は図 5 に示されるマイクロリアクターの B-B 線における拡大縦断面図である。図 5 および図 6 において、本発明のマイクロリアクター 41 は、一方の面 42a に微細溝部 43 が形成された金属基板 42 と、一方の面 44a に微細溝部 45 が形成された金属基板 44 とが、微細溝部 43 と微細溝部 45 が対向するように接合された接合体 55 を有している。この接合体 55 の内部には、対向する微細溝部 43、45 で構成された流路 46 が形成されており、この流路 46 の内壁面の全面に金属酸化膜 47 を介して触媒 C が担持されている。また、上記の接合体 55 の一方の端面には、流路 46 の両端部が露出しており、それぞれ原料導入口 46a とガス排出口 46b を構成している。上記の金属酸化膜 47 は絶縁膜であり、流路 46 の内壁面の他に、接合体 55 の表面（金属基板 42 の表面 42b、側面 42c、および、金属基板 44 の表面 44b、側面 44c）にも形成されている。そして、金属基板 42 の表面 42b 上の金属酸化膜 47 を介して発熱体 48 が設けられており、発熱体 48 には電極 49、49 が形成され、この電極 49、49 が露出するような電極開口部 50a、50a を有する発熱体保護層 50 が、発熱体 48 を覆うように設けられている。

【0026】

図 7 は、図 5 に示されるマイクロリアクター 41 の金属基板 42 の微細溝部 43 形成面側と、金属基板 44 の微細溝部 45 形成面側とを示す斜視図である。図 7 に示されるように、微細溝部 43 は櫛状のリブ 42A、42B の各先端部において 180 度折り返すように形成され、端部 43a から端部 43b まで蛇行して連続する形状である。また、微細溝部 45 も櫛状のリブ 44A、44B の各先端部において 180 度折り返すように形成され、端部 45a から端部 45b まで蛇行して連続する形状である。そして、微細溝部 43 と微細溝部 45 は、金属基板 42、44 の接合面に対して対称関係にあるパターン形状である。したがって、金属基板 42、44 の接合により、微細溝部 43 の端部 43a が微細溝部 45 の端部 45a 上に位置し、微細溝部 43 の端部 43b が微細溝部 45 の端部 45b 上に位置して、微細溝部 43 と微細溝部 45 が完全に対向している。このような微細溝部 43、45 で構成される流路 46 は、その流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状が略円形状である。さらに、櫛状のリブ 42A、42B やリブ 44A、44B の各先端部での流路 46 の折り返しは角部のない丸みをもつものとなっている。そして、微細溝部 43 の端部 43a と微細溝部 45 の端部 45a が原料導入口 46a をなし、微細溝部 43 の端部 43b と微細溝部 45 の端部 45b がガス排出口 46b をなしている。

【0027】

マイクロリアクター 41 を構成する金属基板 42、44 は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）47 を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、上述の実施形態の金属基板 2 と同様のものを使用することができる。また、金属基板 42、44 の厚みは、マイクロリアクター 41 の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 43、45 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、400～1000 μm 程度の範囲で設定することができる。

【0028】

金属基板 42、44 に形成される微細溝部 43、45 は、図 7 に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部 43、45 内に担持する触媒 C の量が多くなり、かつ、原料が触媒 C と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。特に、流路 46 の流体の流れ方向に沿って内壁面に角部（例えば、流路の方向が変化する個所で、内壁面が折れ曲がっている部位）が存在しないような微細溝部 43、45 の形状が好

ましい。また、流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部 43, 45 の内壁面の形状は、円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状が好ましく、これにより、微細溝部 43, 45 で構成される流路 46 の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状となる。このような微細溝部 43, 45 の深さは、例えば、100~1000 μm 程度の範囲内、幅は 100~1000 μm 程度の範囲内で設定することができ、流路長は 30~300 mm 程度の範囲とすることができる。

【0029】

本実施形態では、流路 46 の内壁面に金属酸化膜 47 が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒 C の担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒 C としては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。

金属基板 42, 44 が接合されてなる接合体 55 への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜）47 の形成は、接合体 55 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜）47 の厚みは、例えば、5~150 μm 程度の範囲で設定することができる。

マイクロリアクター 41 を構成する触媒 C、発熱体 48、電極 49, 49、発熱体保護層 50 は、それぞれマイクロリアクター 1 を構成する触媒 C、発熱体 7、電極 8, 8、発熱体保護層 9 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

【0030】

（第 4 の実施態様）

図 8 は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図 6 相当の縦断面図である。図 8 において、本発明のマイクロリアクター 61 は、一方の面 62 a に微細溝部 63 が形成された金属基板 62 と、一方の面 64 a に微細溝部 65 が形成された金属基板 64 とが、微細溝部 63 と微細溝部 65 とを対向させるように接合された接合体 75 を有している。この接合体 75 の内部には、対向する微細溝部 63, 65 で構成された流路 66 が形成されており、この流路 66 の内壁面の全面に金属酸化膜 67 を介して触媒 C が担持されている。また、上記の接合体 75 の一方の端面には、流路 66 の両端部が露出しており、それぞれ原料導入口（図示せず）とガス排出口（図示せず）を構成している。また、接合体 75 の表面（金属基板 62 の表面 62 b）には絶縁膜 71 が形成されており、この絶縁膜 71 上には発熱体 68 が設けられている。この発熱体 68 には電極 69, 69 が形成され、この電極 69, 69 が露出するような電極開口部 70 a, 70 a を有する発熱体保護層 70 が、発熱体 68 を覆うように設けられている。

【0031】

このようなマイクロリアクター 61 を構成する金属基板 62, 64 は、Cu、ステンレス、Fe、Al 等のパーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を使用することができる。また、金属基板 62, 64 の厚みは、マイクロリアクター 61 の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 63, 65 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、400~1000 μm 程度の範囲で設定することができる。

金属基板 62, 64 が有する微細溝部 63, 65 は、上述の第 3 の実施形態の微細溝部 43, 45 と同様とすることができる。

【0032】

金属基板 62, 64 が接合されてなる接合体 75 の流路 66 へのパーマイト処理による金属酸化膜 67 の形成は、上述の第 2 の実施形態の接合体 35 に対するパーマイト処理と同様に行うことができる。このパーマイト処理により形成される金属酸化膜 67 は、酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、0.5~5.0 μm 程度の範囲で設定することができる。

また、金属基板 62 の面 62 b に形成された絶縁膜 71 は、上述の第 2 の実施形態の絶縁膜 30 と同様とすることができる。

また、マイクロリアクター 21 を構成する触媒 C、発熱体 68、電極 69、69、発熱体保護層 70 は、それぞれ上述の第 1 の実施形態のマイクロリアクター 1 を構成する触媒 C、発熱体 7、電極 8、8、発熱体保護層 9 と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

【0033】

上述のような本発明のマイクロリアクター 41、61 では、触媒 C が流路 46、66 の内壁面の全面に担持されたことにより反応面積が拡大され、高い反応効率を得られる。また、金属基板 42、44、および金属基板 62、64 を使用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体 48、68 から担持触媒 C へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、原料導入口とガス排出口の位置は、微細溝部の形状を変えることにより任意の位置にすることができる。

【0034】

マイクロリアクターの製造方法

(第 1 の実施形態)

図 9 および図 10 は本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 9、図 10 では、上述のマイクロリアクター 1 を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板 2 の一方の面 2a に微細溝部 3 を形成する (図 9 (A))。この微細溝部 3 は、金属基板 2 の面 2a に所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより櫛状のリブ 2A、2B を残すように金属基板 2 をエッチングして形成することができる。形成される微細溝部 3 は、断面が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状が好ましく、また、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないものが好ましい。このような形状とすることにより、後工程の触媒担持工程において角部に触媒が堆積することが防止され、均一な触媒担持が可能となる。使用する金属基板 2 の材質は、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能な Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることができる。

【0035】

次に、接合工程において、金属カバー部材 4 を金属基板面 2a に接合して接合体 15 を形成する (図 9 (B))。金属カバー部材 4 の材質も、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能な Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を使用することができる。この金属カバー部材 4 の金属基板面 2a への接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。この接合の際、金属カバー部材 4 に設けられている原料導入口 4a とガス排出口 4b が、金属基板 2 に形成された微細溝部 3 の流路の両端部に一致するように位置合わせをする。このように形成した接合体 15 には、微細溝部 3 が金属カバー部材 4 で覆われて流路 5 が形成されている。

次に、表面処理工程において、接合体 15 を陽極酸化して、流路 5 内壁面を含む全面に金属酸化膜 (絶縁膜) 6 を形成する (図 9 (C))。この金属酸化膜 (絶縁膜) 6 の形成は、接合体 15 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

【0036】

次いで、触媒担持工程において、流路 5 の内壁面の全面に金属酸化膜 (絶縁膜) 6 を介して触媒 C を担持する (図 10 (A))。金属酸化膜 (絶縁膜) 6 上への触媒 C の担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体 15 の流路 5 内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体 15 を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路 5 から抜いて乾燥することにより行うことができる。この触媒担持工程では、上述のように、微細溝部 3 の断面形状が円弧形状

ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路5内にほとんど存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。尚、上記の乾燥時に、振動あるいは回転を接合体15に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

【0037】

次いで、金属基板2の面2b側の金属酸化膜（絶縁膜）6上に発熱体7を設け、さらに、通電用の電極8、8を形成する（図10（B））。発熱体7は、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体7の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法等を挙げることができる。

【0038】

また、通電用の電極8、8は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次いで、電極8、8が露出するように発熱体保護層9を発熱体7上に形成する（図10（C））。発熱体保護層9は、ポリイミド、セラミック（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部9a、9aを有するパターンで形成することができる。

【0039】

（第2の実施形態）

図11および図12は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図11、図12では、上述のマイクロリアクター21を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板22の一方の面22aに微細溝部23を形成する（図11（A））。使用する金属基板22は、後工程の表面処理工程においてパーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。また、微細溝部23の形成は、上述の実施形態における金属基板2への微細溝部3の形成と同様に行うことができる。

【0040】

次に、接合工程において、微細溝部23が形成されていない金属基板22の面22b上に絶縁膜30を形成した後、微細溝部23が形成されている金属基板面22aに金属カバー部材24を接合して接合体35を形成する（図11（B））。

絶縁膜30は、例えば、ポリイミド、セラミック（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）等を用いて形成することができる。絶縁膜30の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。尚、絶縁膜30の形成を金属基板22と金属カバー部材24との接合後に行ってもよい。

【0041】

金属カバー部材24の材質は、次の表面処理工程においてパーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。この金属カバー部材24の金属基板面22aへの接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。この接合の際、金属カバー部材24に設けられている原料導入口24aとガス排出口24bが、金属基板22に形成された微細溝部23の流路の両端部に一致するように位置合わせをする。このように形成した接合体35には、微細溝部23が金属カバー部材24で覆われて流路25が形成されている。

次に、表面処理工程において、接合体35の流路25の内壁面に金属酸化膜26を形成する（図11（C））。この金属酸化膜26の形成はパーマイト処理により行うことがで

き、例えば、アルミナゾルのようなペーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路 25 内に流し込み、その後、乾燥させ、ペーマイト被膜を流路内面に固定化させること（ウォッシュコート処理）により行うことができる。

【0042】

次いで、触媒担持工程において、流路 25 の内壁面の全面に金属酸化膜 26 を介して触媒 C を担持する（図 12（A））。金属酸化膜 26 上への触媒 C の担持は、上述の実施形態における触媒担持工程と同様にして行うことができる。本実施形態においても、微細溝部 23 の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路 25 内にほとんど存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。また、乾燥時に、振動あるいは回転を接合体 35 に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

次いで、金属基板 22 の面 22b 側の絶縁膜 30 上に発熱体 27 を設け、さらに、通電用の電極 28、28 を形成する（図 12（B））。その後、電極 28、28 が露出するように発熱体保護層 29 を発熱体 27 上に形成する（図 10（C））。発熱体 27、電極 28、28、発熱体保護層 29 の材質、形成方法は、上述の実施形態と同様とすることができる。

【0043】

（第 3 の実施形態）

図 13 および図 14 は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図 13、図 14 では、上述のマイクロリアクター 41 を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板 42 の一方の面 42a に微細溝部 43 を形成し、金属基板 44 の一方の面 44a に微細溝部 45 を形成する（図 13（A））。この微細溝部 43、45 は、金属基板 42、44 の面 42a、44a に所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより櫛状のリブ 42A、42B、リブ 44A、44B を残すように金属基板 42、44 をエッチングして形成することができ、マイクロマシーンによる加工を不要とすることができる。

【0044】

金属基板 42、44 は、形成される微細溝部 43 と微細溝部 45 のパターン形状が、金属基板 42、44 の接合面（42a、44a）に対して対称関係にある 1 組の金属基板をなす。また、微細溝部 43、45 は、断面が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状が好ましく、また、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないもの（櫛状のリブ 42A、42B やリブ 44A、44B の各先端部での折り返し部位は角部がなく丸みをもつもの）が好ましい。このような形状とすることにより、後工程の触媒担持工程において角部に触媒が堆積することが防止され、均一な触媒担持が可能となる。使用する金属基板 42、44 の材質は、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能な Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることできる。

【0045】

次に、接合工程において、1 組の金属基板 42、44 を、微細溝部 43 と微細溝部 45 とが対向するように、面 42a、44a で接合して接合体 55 を形成する（図 13（B））。

上記のように、微細溝部 43 と微細溝部 45 は、金属基板 42、44 の接合面（42a、44a）に対して対称関係にあるパターン形状であるため、金属基板 42、44 の接合により、微細溝部 43 と微細溝部 45 が完全に対向して流路 46 が形成される。この流路 46 の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状である。上記の金属基板 42、44 の接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。

次に、表面処理工程において、接合体 55 を陽極酸化して、流路 46 内壁面を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜）47 を形成する（図 13（C））。この金属酸化膜（絶縁膜）4

7の形成は、接合体55を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

【0046】

次いで、触媒担持工程において、流路46の内壁面の全面に金属酸化膜（絶縁膜）47を介して触媒Cを担持する（図14（A））。金属酸化膜（絶縁膜）47上への触媒Cの担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体55の流路46内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体55を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路46から抜いて乾燥することにより行うことができる。この触媒担持工程では、上述のように、微細溝部43、45の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路46内に存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。尚、上記の乾燥時に、振動あるいは回転を接合体55に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

【0047】

次いで、金属基板42の面42b側の金属酸化膜（絶縁膜）47上に発熱体48を設け、さらに、通電用の電極49、49を形成する（図14（B））。発熱体48は、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体48の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法等を挙げることができる。

【0048】

また、通電用の電極49、49は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次いで、電極49、49が露出するように発熱体保護層50を発熱体48上に形成する（図14（C））。発熱体保護層50は、ポリイミド、セラミック（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部50a、50aを有するパターンで形成することができる。

【0049】

（第4の実施形態）

図15および図16は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図15、図16では、上述のマイクロリアクター61を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板62の一方の面62aに微細溝部63を形成し、金属基板64の一方の面64aに微細溝部65を形成する（図15（A））。この微細溝部63、65の形成は、上述の第3の実施形態における金属基板42、44への微細溝部43、45の形成と同様にして行うことができる。また、使用する金属基板62、64は、後工程の表面処理工程においてペーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。

【0050】

次に、接合工程において、微細溝部63が形成されていない金属基板62の面62b上に絶縁膜71を形成した後、1組の金属基板62、64を、微細溝部63と微細溝部65とが対向するように、面62a、64aで接合して接合体75を形成する（図15（B））。

絶縁膜71は、例えば、ポリイミド、セラミック（ Al_2O_3 、 SiO_2 ）等を用いて形成することができる。絶縁膜71の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリ

ング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。尚、絶縁膜 71 の形成は、金属基板 62, 64 の接合後に行ってもよい。

上記の金属基板 62, 64 の接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。この接合において、微細溝部 63 と微細溝部 65 は、金属基板 62, 64 の接合面 (62a, 64a) に対して対称関係にあるパターン形状であるため、微細溝部 63 と微細溝部 65 が完全に対向して流路 66 が形成され、この流路 66 の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状となる。

【0051】

次に、表面処理工程において、接合体 75 の流路 66 の内壁面に金属酸化膜 67 を形成する (図 15 (C))。この金属酸化膜 67 の形成は、ペーマイト処理により行うことができ、例えば、アルミナゾルのようなペーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路 66 内に流し込み、その後、乾燥させ、ペーマイト被膜を流路内面に固定化させること (ウォッシュコート処理) により行うことができる。

次いで、触媒担持工程において、流路 66 の内壁面の全面に金属酸化膜 67 を介して触媒 C を担持する (図 16 (A))。金属酸化膜 67 上への触媒 C の担持は、上述の第 3 の実施形態における触媒担持工程と同様にして行うことができる。本実施形態でも、微細溝部 63, 65 の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U 字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路 66 内に存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。また、乾燥時に、振動あるいは回転を接合体 75 に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

【0052】

次いで、金属基板 62 の面 62b 側の絶縁膜 71 上に発熱体 68 を設け、さらに、通電用の電極 69, 69 を形成する (図 16 (B))。その後、電極 69, 69 が露出するように発熱体保護層 70 を発熱体 68 上に形成する (図 16 (C))。発熱体 68、電極 69, 69、発熱体保護層 70 の材質、形成方法は、上述の第 3 の実施形態と同様とすることができる。

【0053】

このような本発明のマイクロリアクター製造方法では、接合工程により流路を備えた接合体が形成された後に触媒が担持されるので、接合工程における熱による触媒の失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広くなり、さらに、接合工程まで完了させて複数の接合体を準備しておき、これらの接合体に所望の触媒を担持させることにより、異なった反応に使用されるマイクロリアクター、例えば、メタノールの改質用、一酸化炭素の酸化用の各マイクロリアクターを製造することができ、製造工程の簡素化が可能である。また、金属基板を使用するので、微細溝部の形成でマイクロマシーン加工を行う必要がなく、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行うことができ、さらに、研磨工程も不要であるため、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。また、流路の内壁面に角部を存在させないようにした場合、触媒担持工程における担持量のバラツキが抑制され、触媒を均一に担持させることができる。

尚、上述のマイクロリアクター製造方法の実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0054】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【実施例 1】

金属基板として厚み $1000\mu\text{m}$ の Al 基板 ($250\text{mm} \times 250\text{mm}$) を準備し、この Al 基板の両面に感光性レジスト材料 (東京応化工業 (株) 製 OFPR) をディップ法により塗布 (膜厚 $7\mu\text{m}$ (乾燥時)) した。次に、Al 基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出 (突出長 30mm) した形状のフォトマスクを配した。尚、このフォトマス

クにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、 90° の角度をなすものではなく、半径 $1750\mu\text{m}$ のR形状をなすものとした。次いで、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、Al基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

【0055】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でAl基板をエッチング（3分間）した。

（エッチング条件）

- ・温度 : 20°C
- ・エッチング液（HCl）濃度 : 200g/L
（35% HClを純水中に 200g 溶解して 1L とする）

【0056】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、Al基板の一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ 30mm のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図3に示されるような 180° 度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長 300mm ）が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

【0057】

次いで、金属カバー部材として厚み $100\mu\text{m}$ のAl板を準備し、このAl板を、上記のように微細溝部を形成したAl基板に、微細溝部を覆うように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。このAl板には、2ヶ所の開口部（原料導入口とガス排出口、各開口部の寸法は $0.6\text{mm}\times 0.6\text{mm}$ ）が設けられており、各開口部がAl基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するように位置合わせをした。これにより、原料導入口とガス排出口とを結ぶ流路が接合体内に形成された。

（拡散接合条件）

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 300°C
- ・接合時間 : 8時間

【0058】

次に、上記の接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（4%シュウ酸溶液）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリブソメーターで測定した結果、約 $30\mu\text{m}$ であった。

（陽極酸化の条件）

- ・浴温 : 25°C
- ・電圧 : 25V (DC)
- ・電流密度 : 100A/m^2

【0059】

次いで、接合体の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15分間）し、その後、触媒懸濁液を抜き、 120°C 、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

- | | | |
|------|-----|---------|
| ・ Al | ... | 41.2重量% |
| ・ Cu | ... | 2.6重量% |
| ・ Zn | ... | 2.8重量% |

【0060】

次いで、微細溝部が形成されていないA1基板の酸化アルミニウム薄膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域(35mm×25mm)全面を覆うようにA1基板上に線間隔100μmで引き回したような形状とした。

(発熱体用ペーストの組成)

・カーボン粉末	...	20重量部
・微粉末シリカ	...	25重量部
・キシレンフェノール樹脂	...	36重量部
・ブチルカルビトール	...	19重量部

【0061】

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に電極(0.5mm×0.5mm)を形成した。

(電極用ペーストの組成)

・銀めっき銅粉末	...	90重量部
・フェノール樹脂	...	6.5重量部
・ブチルカルビトール	...	3.5重量部

【0062】

次に、発熱体上に形成された2個の電極を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層(厚み20μm)を発熱体上に形成した。

(保護層用ペーストの組成)

・樹脂分濃度	...	30重量部
・シリカフィラー	...	10重量部
・ラクトン系溶剤(ペンタ1-4-ラクトン)	...	60重量部

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

【0063】

[実施例2]

金属基板として厚み1000μmのA1基板(250mm×250mm)を準備し、このA1基板の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株)製OFPR)をディップ法により塗布(膜厚7μm(乾燥時))した。次に、A1基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500μmのストライプ状の遮光部がピッチ2000μmで左右から交互に突出(突出長30mm)した形状のフォトマスクを配した。尚、このフォトマスクにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、90°の角度をなすものではなく、半径1750μmのR形状をなすものとした。上記と同様のA1基板を準備し、同様に感光性レジスト材料を塗布し、A1基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、フォトマスクを配した。このフォトマスクは、A1基板面に対して、上記のフォトマスクと面対称となるものとした。

【0064】

次いで、上記の1組の金属基板について、それぞれフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、各A1基板の一方の面には、幅500μmのストライプ状の開口部がピッチ2000μmで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

【0065】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でA1基板をエッチング(3分間)した。

(エッチング条件)

・温度 : 20℃

- ・エッチング液 (HCl) 濃度: 200 g/L
(35% HCl を純水中に 200 g 溶解して 1 L とする)

【0066】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、1組のAl基板は、その一方の面に、幅1000 μ m、深さ650 μ m、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000 μ mのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状(図7に示されるような180度折り返しながら蛇行して連続する形状)の微細溝部(流路長300mm)が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

【0067】

次いで、上記の1組のAl基板を、互いの微細溝部が対向するように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。この接合では、1組のAl基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。

(拡散接合条件)

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 300 $^{\circ}$ C
- ・接合時間 : 8時間

【0068】

次に、上記の接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液(4%シュウ酸溶液)に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約30 μ mであった。

(陽極酸化の条件)

- ・浴温 : 25 $^{\circ}$ C
- ・電圧 : 25V (DC)
- ・電流密度 : 100 A/m²

【0069】

次いで、接合体の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置(15分間)し、その後、触媒懸濁液を抜き、120 $^{\circ}$ C、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒を担持させた。

(触媒懸濁液の組成)

- | | | |
|-----|-----|---------|
| ・Al | ... | 41.2重量% |
| ・Cu | ... | 2.6重量% |
| ・Zn | ... | 2.8重量% |

次いで、一方のAl基板の酸化アルミニウム薄膜上に、実施例1と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

【0070】**[実施例3]**

金属基板として厚み1000 μ mのSUS304基板(250mm \times 250mm)を準備し、このSUS304基板の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株)製OFPR)をディップ法により塗布(膜厚7 μ m(乾燥時))した。次に、SUS304基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500 μ mのストライプ状の遮光部がピッチ2000 μ mで左右から交互に突出(突出長30mm)した形状のフォトマスクを配した。尚、このフォトマスクにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、90 $^{\circ}$ の角度をなすものではなく、半径1750 μ mのR形状をなすものとした。上記と同様のSUS304基板を準備し、同様に感光性レジスト材料を塗布し、SUS

304基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、フォトマスクを配した。このフォトマスクは、SUS304基板面に対して、上記のフォトマスクと面对称となるものとした。

【0071】

次いで、上記の1組の金属基板(SUS304基板)について、それぞれフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、各SUS304基板の一方の面には、幅500 μ mのストライプ状の開口部がピッチ2000 μ mで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304基板をエッチング(3分間)した。

(エッチング条件)

・温度 : 80℃

・エッチング液(塩化第二鉄溶液) 比重濃度: 45ボーメ(°B°e)

【0072】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、1組のSUS304基板は、その一方の面に、幅1000 μ m、深さ650 μ m、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000 μ mのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状(図7に示されるような180度折り返しながら蛇行して連続する形状)の微細溝部(流路長300mm)が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

【0073】

次いで、このSUS304基板ともう一方のSUS304基板とからなる1組のSUS304基板を、互いの微細溝部が対向するように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。この接合では、1組のSUS304基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。

(拡散接合条件)

・雰囲気 : 真空中

・接合温度 : 1000℃

・接合時間 : 12時間

【0074】

次に、上記の接合体を構成する一方のSUS304基板の微細溝部が形成されていない面に、絶縁膜用塗布液としてポリイミド前駆体溶液(東レ(株)製フォトニース)をスクリーン印刷により印刷し、350℃で硬化させて厚み20 μ mの絶縁膜を形成した。

次いで、上記の接合体の流路内壁面に、下記の条件でペーマイト処理を施して、酸化アルミニウム薄膜を形成とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約5 μ mであった。

(ペーマイト処理の条件)

アルミナゾル520(日産化学(株)製)を使用し、粘度が15~20mPa·sであるアルミナゾル懸濁液を調製し、このアルミナゾル懸濁液を接合体の流路内に流し込み、120℃、3時間の乾燥を施し、流路内部にペーマイト膜を固定した。

【0075】

次いで、接合体の流路内全面に、実施例2と同様にして触媒を担持させた。その後、一方のSUS304基板に形成した絶縁膜上に、実施例1と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明は、メタノールの改質、一酸化炭素の酸化除去等の反応からなる水素製造の用途に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】 本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

【図2】 図1に示されるマイクロリアクターのA-A線における拡大縦断面図である。

【図3】 図1に示されるマイクロリアクターを構成する金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

【図4】 本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図2相当の縦断面図である。

【図5】 本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図である。

【図6】 図5に示されるマイクロリアクターのB-B線における拡大縦断面図である。

【図7】 図5に示されるマイクロリアクターを構成する金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

【図8】 本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図6相当の縦断面図である。

【図9】 本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

【図10】 本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

【図11】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図12】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図13】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図14】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図15】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図16】 本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

【符号の説明】

【0078】

- 1, 21, 41, 61…マイクロリアクター
- 2, 22, 42, 44, 62, 64…金属基板
- 3, 23, 43, 45, 63, 65…微細溝部
- 5, 25, 46, 66…流路
- 6, 26, 47, 67…金属酸化膜（絶縁膜）
- 30, 71…絶縁膜
- 7, 27, 48, 68…発熱体
- 8, 28, 49, 69…電極
- 9, 29, 50, 70…発熱体保護層
- 4, 24…金属カバー部材
- 4a, 24a, 46a…原料導入口
- 4b, 24b, 46b…ガス排出口
- C…触媒

【書類名】 図面

【図 1】

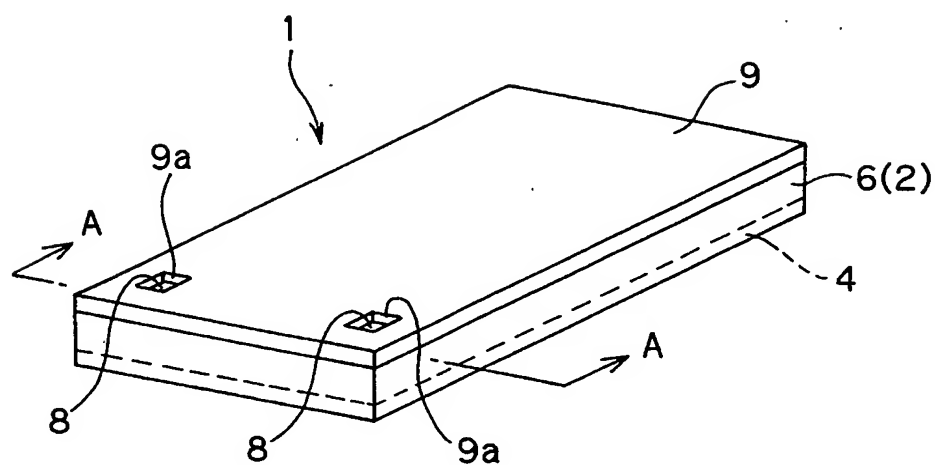


Fig.1

【図 2】

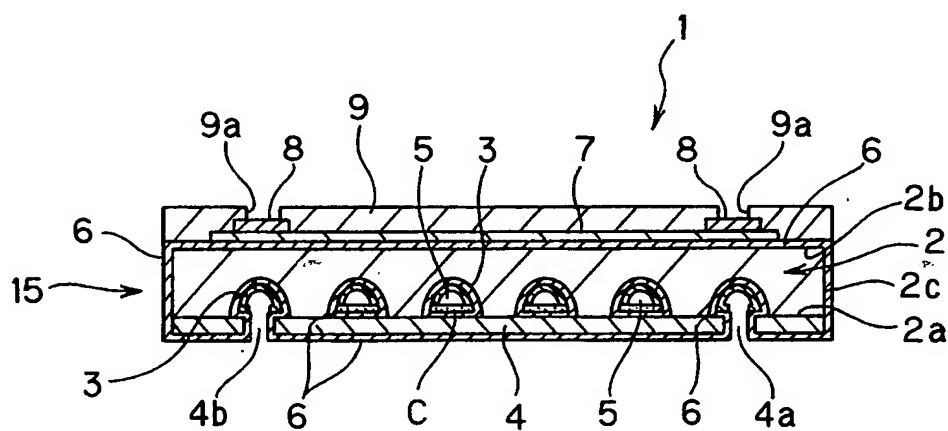


Fig.2

【図 5】

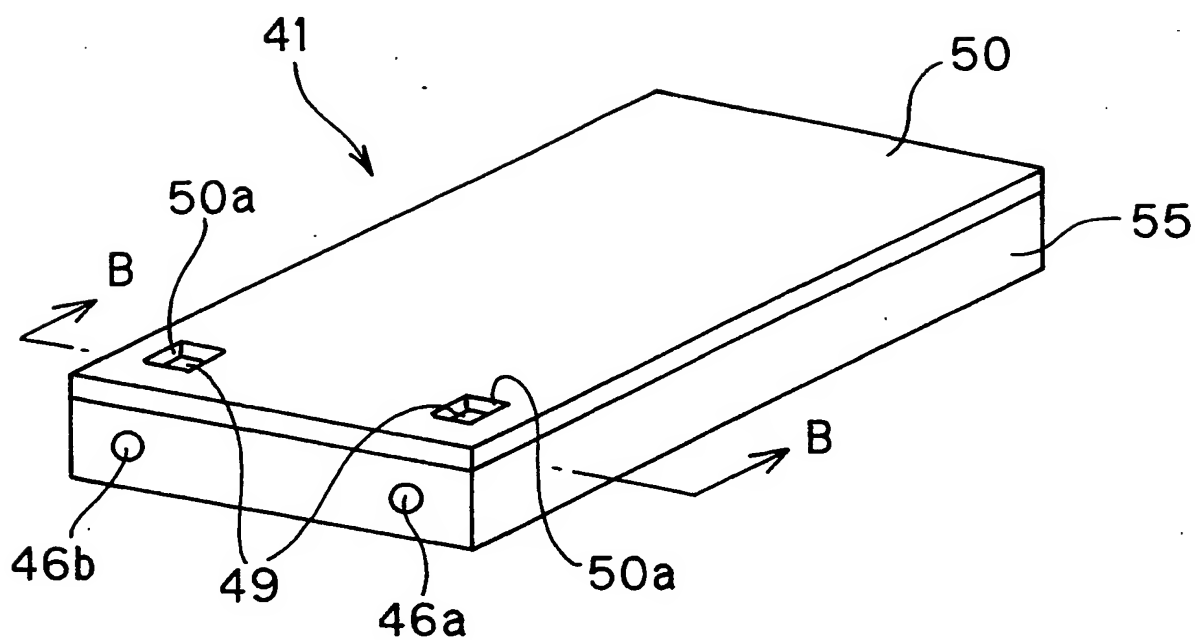


Fig.5

【図 6】

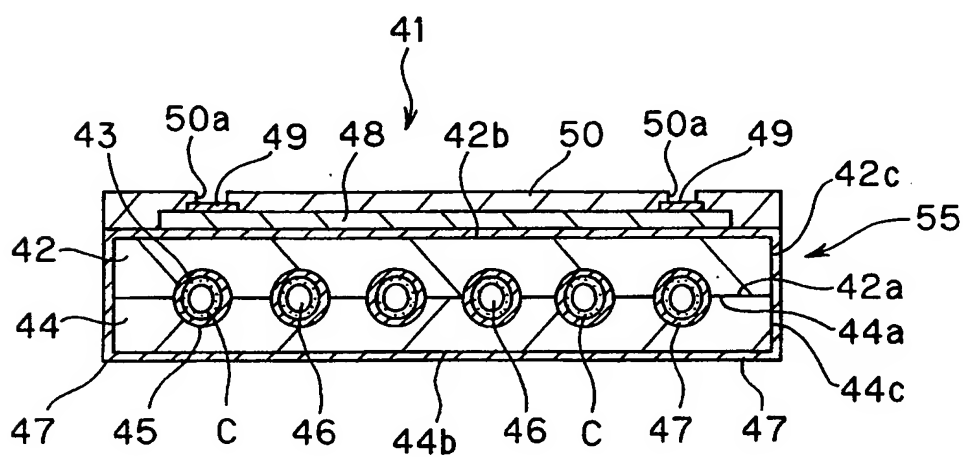


Fig.6

【図 7】

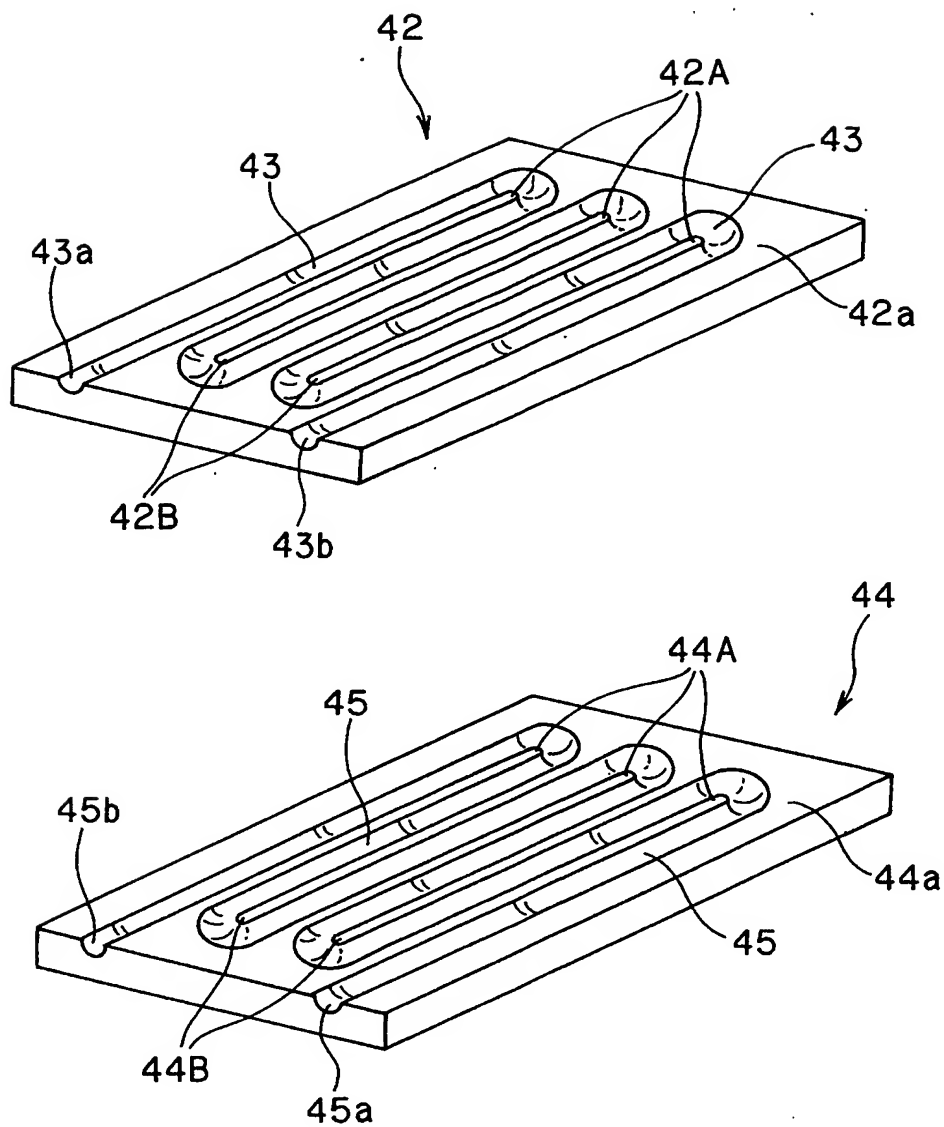


Fig.7

【図 8】

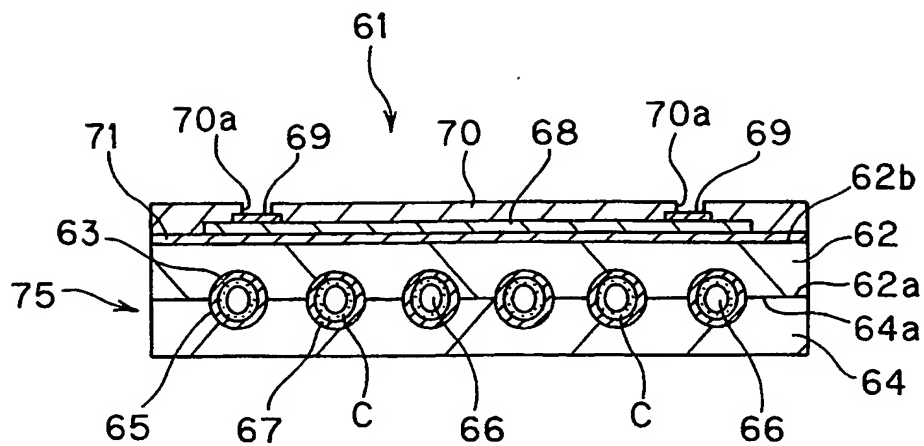


Fig.8

【図9】

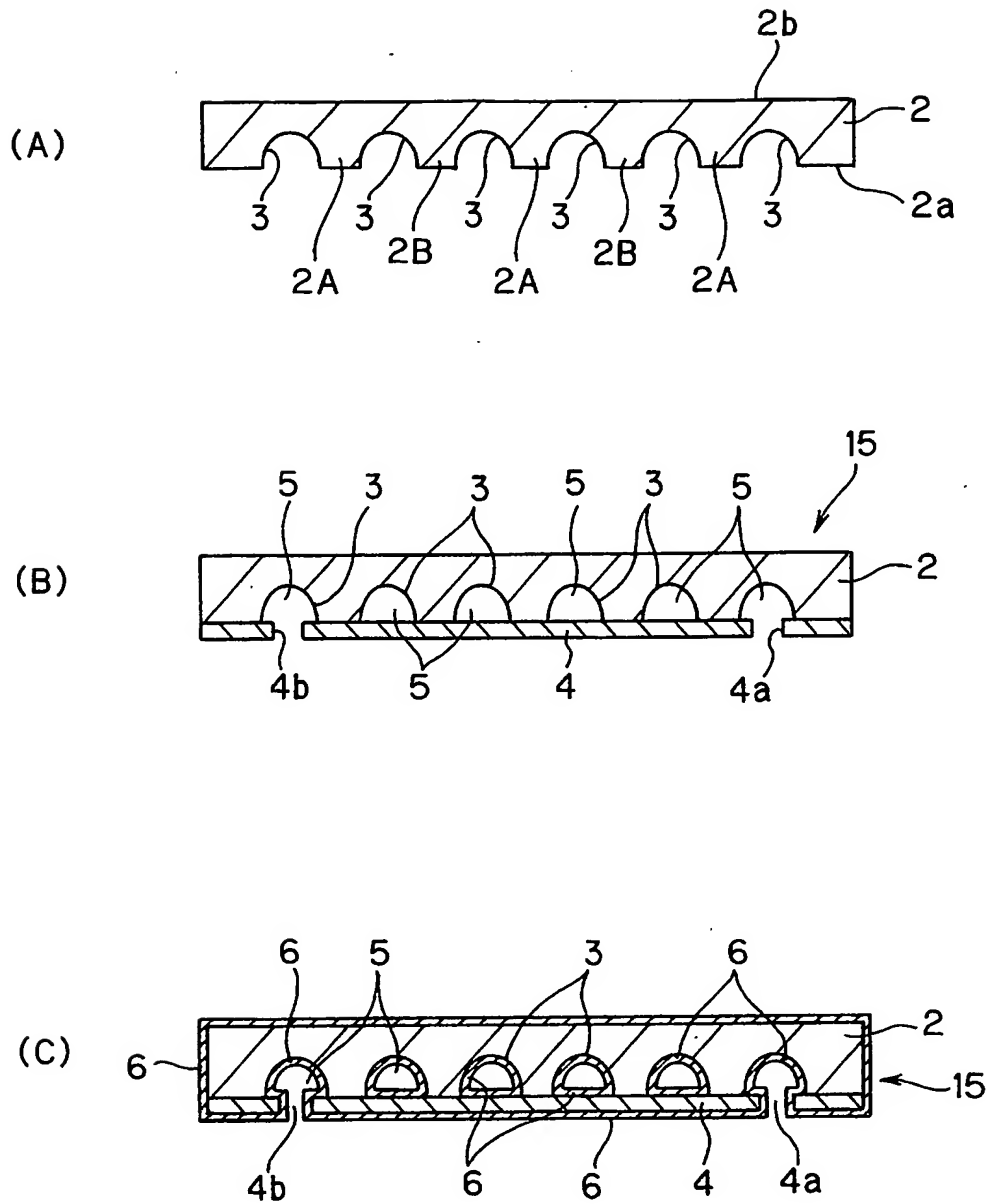


Fig.9

【図10】

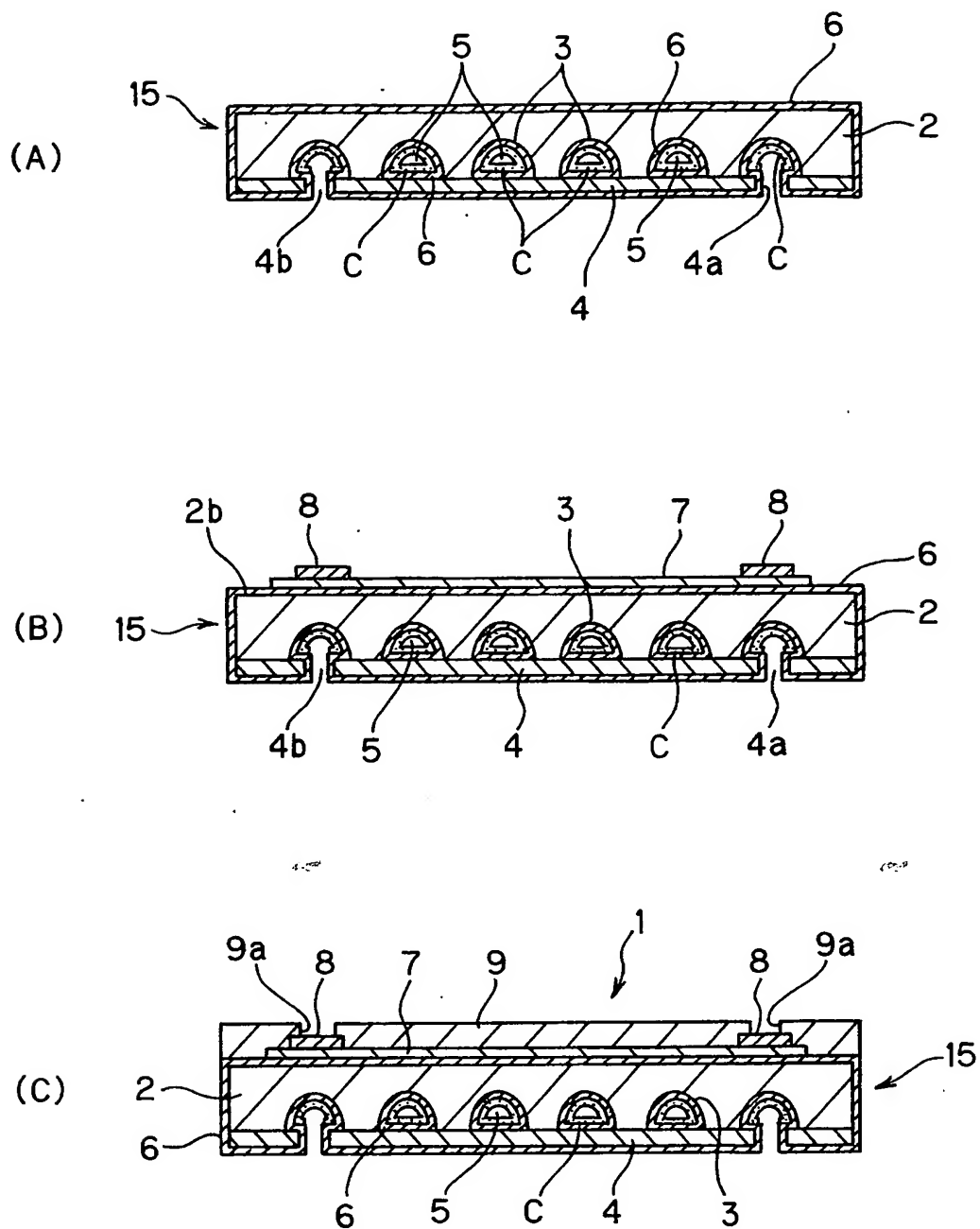


Fig.10

【図 11】

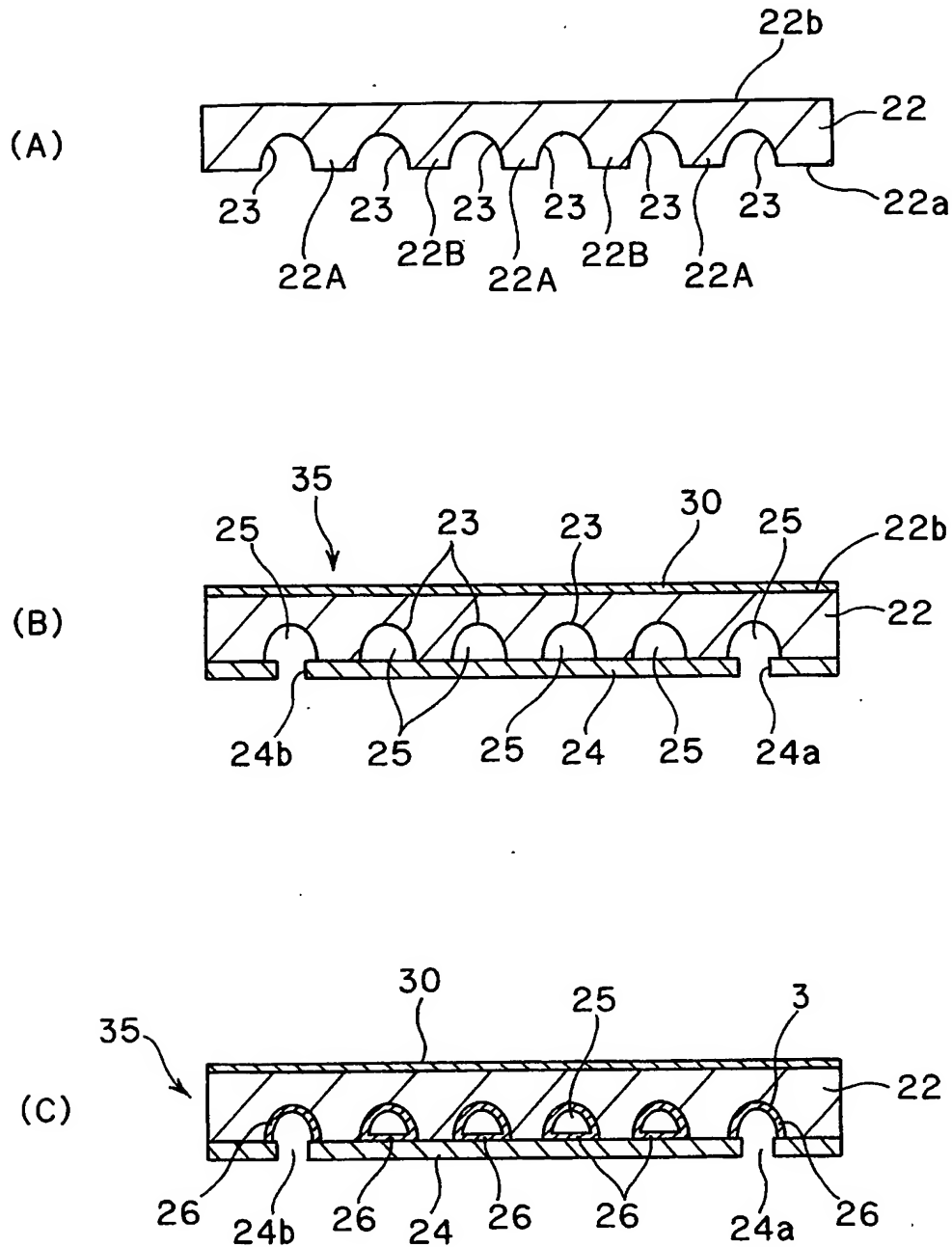


Fig.11

【図12】

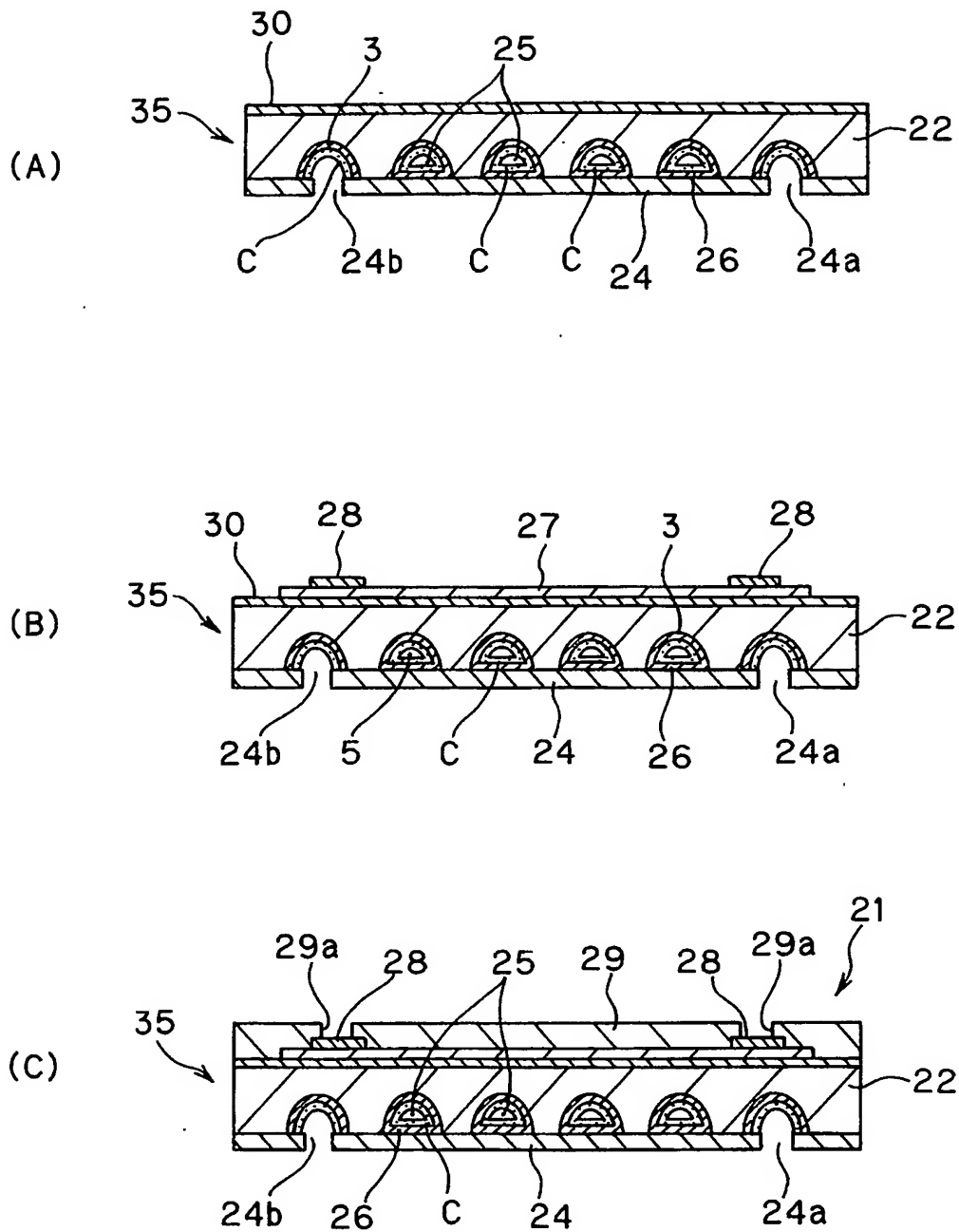


Fig.12

【図 13】

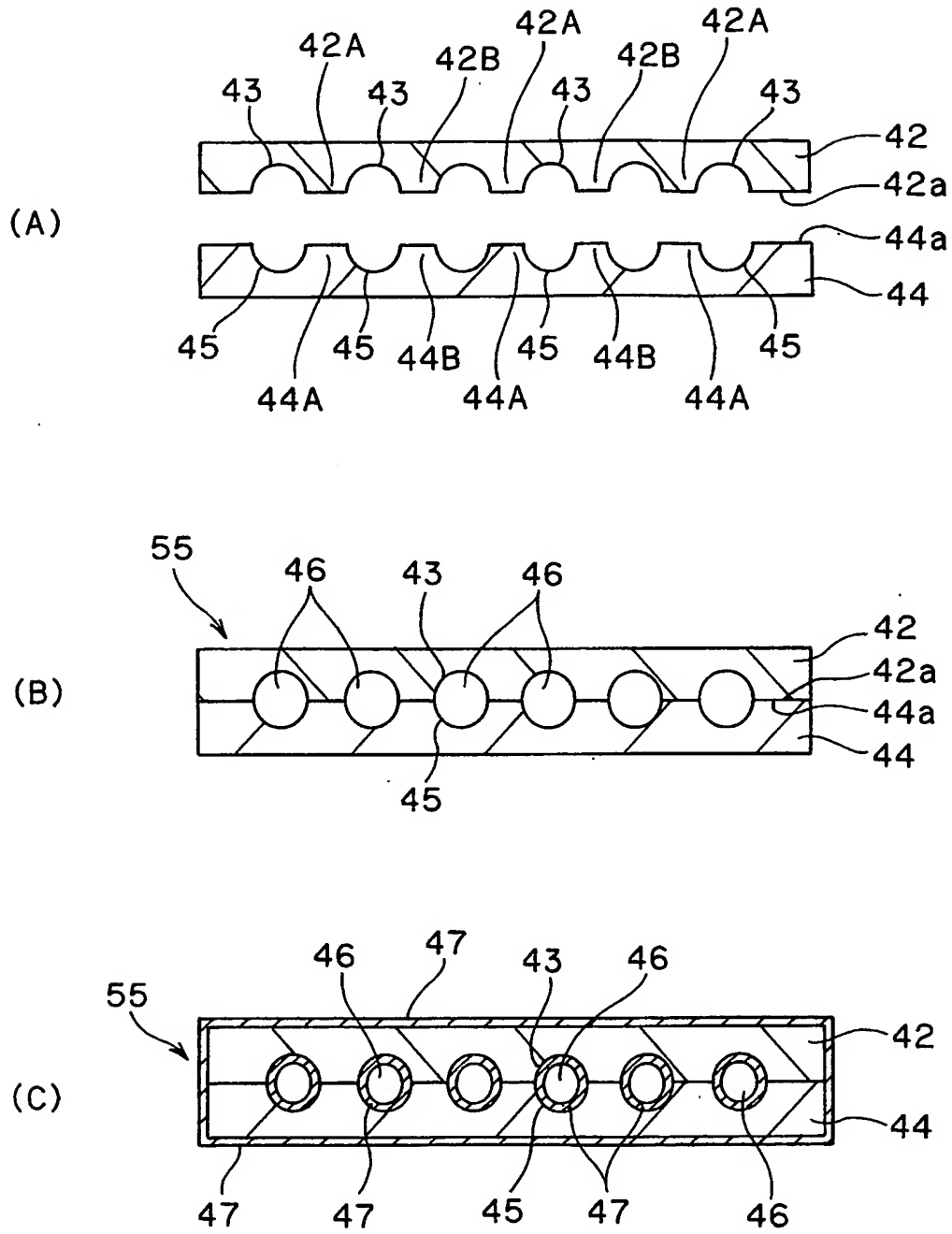


Fig.13

【図 14】

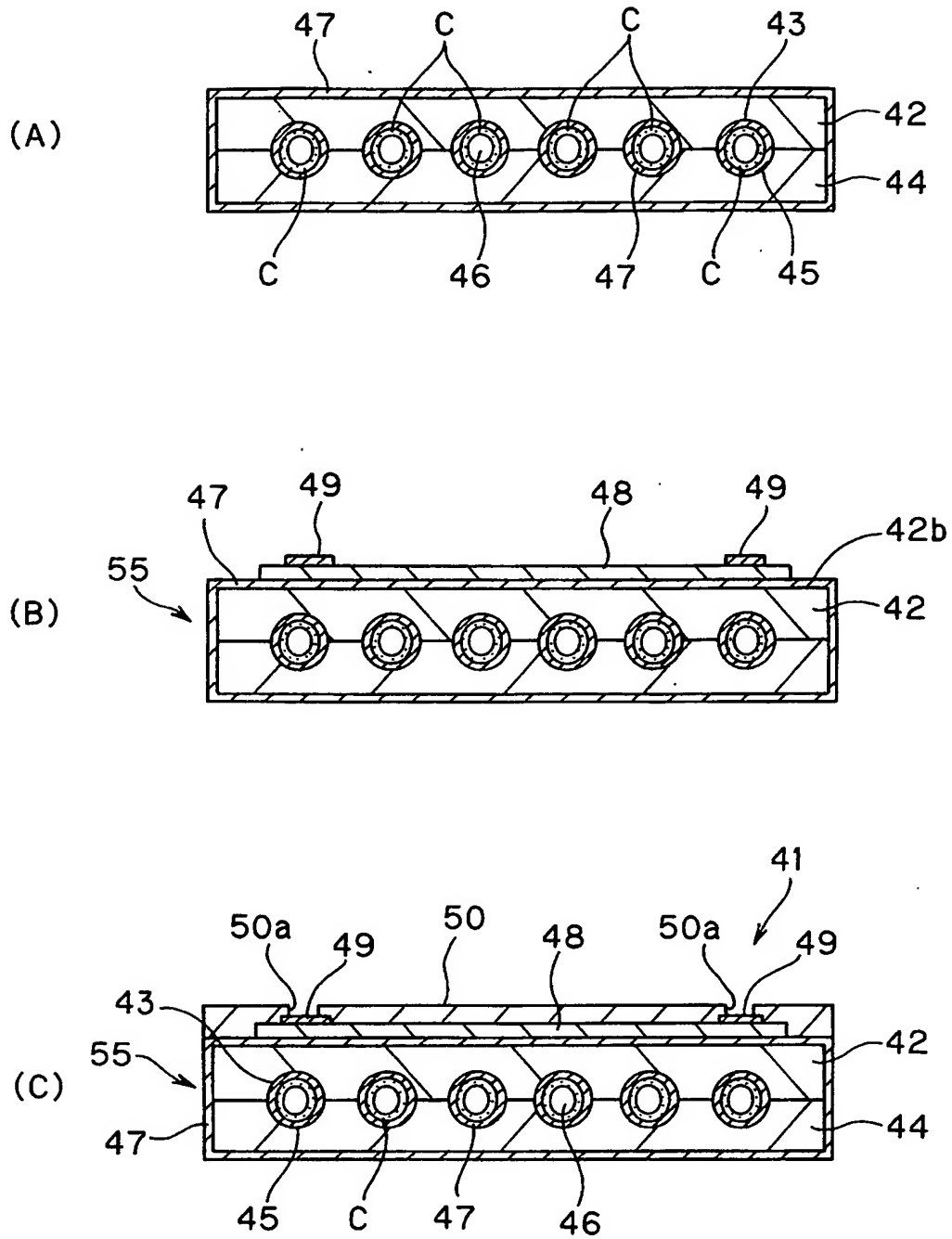


Fig.14

【図15】

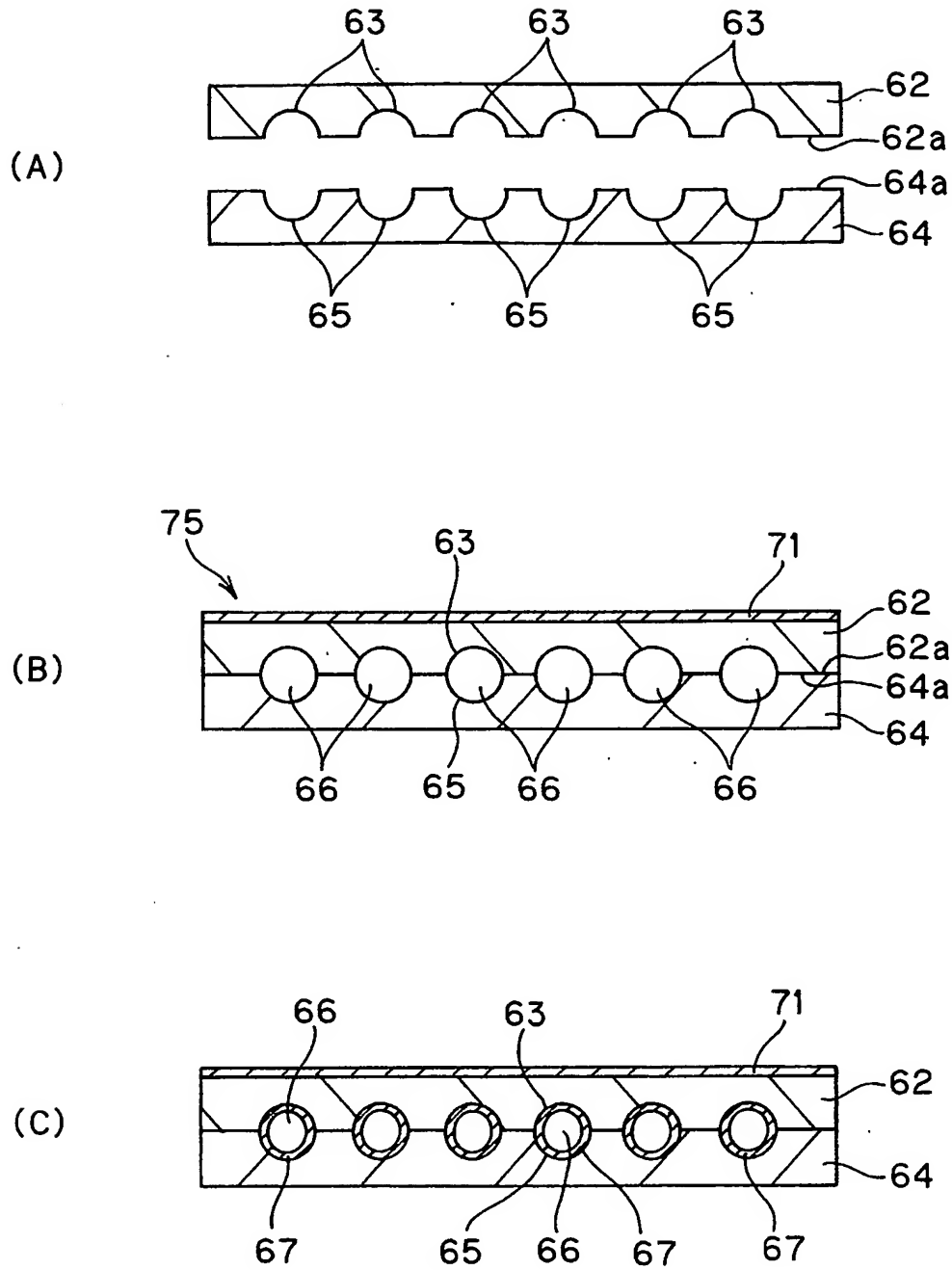


Fig.15

【図16】

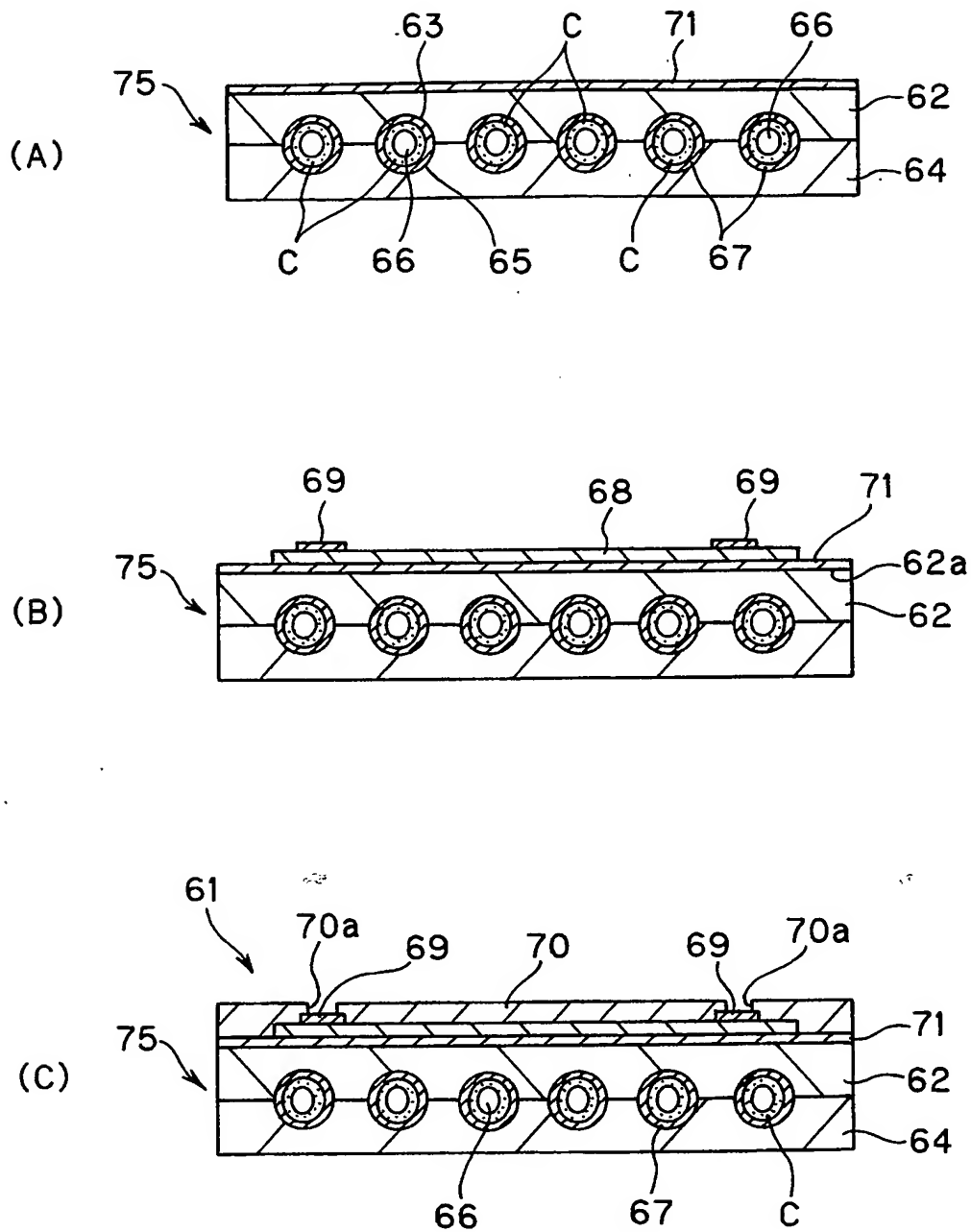


Fig.16

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 小型で高効率の水素製造用改質器を可能とするマイクロリアクターと、このマイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 マイクロリアクターの構成を、金属基板の一方の面に設けた微細溝部を覆うように、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を上記の金属基板に接合してなる接合体と、この接合体の内部に位置する微細溝部で構成された流路と、この流路の内壁面の全面に担持された触媒と、を備えるものとし、このようなマイクロリアクターの製造では、接合体を作製した後に流路内に触媒を担持する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 3 1 3 5 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
氏 名	大日本印刷株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.